ChinaXiv合作期刊

第29卷 第5期　　材 料 研 究 学 报　　Vol. 29 No. 5
2015 年 5 月　　CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH　　May 2015

星型嵌段共聚物基连通离子相筹质子交换膜及其传导性能*

张 杰　陈 芳　马晓燕　尚蓓蓉　孙 坤

(西北工业大学理学院应用化学系 陕西高分子科学与技术重点实验室 西安 710129)

摘 要 以八官能度倍半硅氧烷(BCP-POSS)为引发剂, 用两步原子转移自由基聚合(ATRP)合成了以聚甲基丙烯酸甲酯-b-聚苯乙烯为臂的星型POSS-(PMMA-b-PS)$_8$嵌段共聚物。用后磺化方法制备具有相同磺化度的磺化杂化高分子POSS-(PMMA-b-SPS)$_8$, 并用以制备了质子交换膜(PEM)。分析了在不同水合状态下两种PEM的传导率随着湿度的变化规律, 发现在同样低水合状态下具有较长SPS链段的PEM其质子传导率较高; TGA分析结果表明, 两种PEM都具有高温保水性能和高的初始热分解温度; 用透射电子显微(TEM)和原子力显微镜(AFM)分析了不同嵌段比例PEM的微相结构, 发现具有较长SPS链段的PEM有利于质子传导的两相连通的微相形貌; 用低场核磁共振分析仪测定了自旋-自旋弛豫时间T_2和不同共聚物低水合状态下链段分子运动特性, 发现具有较长SPS链段的PEM有较狭长且连通性较好的微相分离形貌, 显示出较高的质子自旋扩散系数, 在低湿度环境下具有较高的质子传导率。

关键词 有机高分子材料, 质子交换膜, 原子转移自由基聚合方法(ATRP), 星型嵌段共聚物, 倍半硅氧烷, 微相结构

分类号 TB324, O631　　文章编号 1005-3093(2015)05-0337-09

Proton Exchange Membrane Based on the Star Shaped Block Copolymer with Well Connected Ionic Domain and Conductivity

ZHANG Jie　CHEN Fang　MA Xiaoyan**　SHANG Beirong　SUN Kun

(The Key Laboratory of Space Applied Physics and Chemistry, Ministry of Education and the Key Laboratory of Polymer Science and Technology, School of Natural and Applied Science, Northwestern Polytechnical University, 710129, Xi' an, China)

*Supported by National Natural Science Foundation of China No. 51103117, National Natural Science Foundation of Shaanxi Province Nos. 2013JQ2010 & 2013JM2012, NPU Fundamental Research Foundation No. 3102014JCQ01089.

Manuscript received September 13, 2014; in revised form December 9, 2014.

**To whom correspondence should be addressed, Tel: (029)88431676, E-mail: chenfang820811@nwpu.edu.cn, m_xiao_yana@nwpu.edu.cn

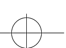
ABSTRACT Star shaped block copolymer POSS-(PMMA-b-PS)$_8$ was synthesized by a two step process of atom transfer radical polymerization (ATRP) with eight functionalized polyhedral oligomeric silisesquioxane POSS-(Cl)$_8$ as core and poly(methyl methacrylate-b-polystyrene) as arm. The POSS-(PMMA-b-PS)$_8$ was then sulfonation treated to produce hybrid polymer POSS-(PMMA-b-SPS)$_8$, which was finally used as the polymer matrix for making proton exchange membranes (PEMs). The examination of conductivity as function of relative humidity for PEMs of high and low hydration status respectively indicated that with longer SPS block length exhibited higher proton conductivity for the PEMs of low hydration status with the same λ i.e. the number of water molecular coupled to sulfonic acid groups. TGA analysis showed that two kinds of PEM all exhibited higher water retention capacity and higher initial decomposition temperature. A well-connected ionic domains in PEM with longer SPS block could be observed by transmis-

* 国家自然科学基金(青年科学基金)51103117, 陕西省自然科学基金2013JQ2010和2013JM2012, 西北工业大学中央高校基本科研业务费基础研究基金3102014JCQ01089资助。

2014年9月13日收到初稿; 2014年12月9日收到修改稿。

本文联系人: 马晓燕, 教授

chinaXiv:202303.00298v1



ChinaXiv合作期刊

sion electron microscopy (TEM) and atomic force microscopy (AFM). The features of molecules motion of chain segments and spins relaxation time T_2 for the PEMs of low hydration status were analyzed by low field nuclear magnetic resonance, and it is found that the well connected ionic domains could be observed also in the PEMs with longer SPS block, which exhibited higher proton spin-diffusion coefficient, therewith higher proton conductivity by low relative humidity.

KEY WORDS organic polymer materials, PEM, ATRP, star shaped block copolymer, POSS, microstructure

chinaXiv:202303.00298v1

作为质子交换膜燃料电池(PEMFC)的关键部件，质子交换膜(PEM)隔绝阴阳极和传导质子，其质量直接影响燃料电池的性能。下一代质子交换膜的目标，是在高温下有较高保水率和稳定性、在低湿度条件下保持较高的质子传导率[1-7]。

对磺化质子交换膜的研究表明，磺化基团在聚合物上的分布影响聚合物膜的微相结构，进而影响其质子传导性能。Takimoto[8]发现，磺化度较高的磺化质子膜虽然具有较高的吸水率，但是磺酸基团的不规则分布造成“死端”亲水域，膜的亲水域微相连通性较差，在低湿度时质子传导性较差。Einsla等[9]发现，嵌段共聚物与同组分的无规共聚物的相态结构有较大的差异。磺化无规聚合物磺酸基的亲水域和疏水域形成的微相区域较小，亲水段连通性较差；而嵌段共聚物的亲水域和疏水域高度分离，且亲水域连通性较好。这种有连通很好的亲水区域的嵌段共聚物PEM质子传导对湿度的依赖性明显降低，在低湿度条件下质子传导率较高。由此可见，调控质子交换膜亲疏水区域微相分离结构，可获得具有较好亲水区(离子区域)域贯通的质子交换膜，有利于提高低湿度下质子传导率。但是，什么样的连通离子区域有利于质子传导以及如何获得这种连通的微相结构的质子交换膜，就成为研究的重点和难点。与线性嵌段共聚物相比，梳形结构、超支化聚合物等具有复杂拓扑结构的共聚物具有更丰富的微相结构，有利于控制磺酸基团分布，从而获得易于传输质子的离子域，保证了较高的质子传导率[10-13]。

含笼状倍半硅氧烷(POSS)嵌段共聚物[14]具有结构可设计性强、自组装相态行为丰富等特点，在有序纳米结构设计等领域有良好的应用前景。本文选用其作为分子内交联剂引发聚合以合成具有星型拓扑结构的嵌段共聚物，其内核嵌段(PMMA)接近POSS基团为PEM提供良好的成膜性能，而外侧的SPS嵌段作为离子嵌段，调整杂化共聚物的嵌段比例以实现磺酸基团即离子域在星型嵌段共聚物外端嵌段的分布，从而改善离子域/非离子域间的连通性以提高低湿度条件下的质子传导性。分析质子交换膜的微观形貌，并用低场核磁的方法分析质子交换膜低水合状态下嵌段组成对链段分子动力学的影响规律，为设计制备低湿度下高性能PEM的研究与工程化提供一定的理论基础。

1 实验方法

1.1 实验用原料

甲基丙烯酸甲酯(MMA)，分析纯；苯乙烯(St)，分析纯；五甲基二乙烯基三胺(PMDETA)，纯度98%；氯化亚铜，分析纯；中性氧化铝，化学纯；N, N-二甲基甲酰胺(DMF)，分析纯；无水甲醇，分析纯；1, 2-二氯乙烷(DCE)，分析纯；八氯丙基倍半硅氧烷POSS-Cl_8为实验室自制，经核磁共振硅谱、氢谱及碳谱表征得知，其具有对称的八官能度笼状结构[15]。

1.2 POSS-$(PMMA_m$-b-$SPS_n)_8$的合成

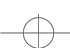
以POSS-Cl_8为引发剂，采取原子转移自由基引发聚合逐步合成POSS-$(PMMA_m$-b-$SPS_n)_8$。

(1) 将适量八氯丙基倍半硅氧烷(POSS-Cl_8)、五甲基二乙烯基三胺、氯化亚铜、甲基丙烯酸甲酯和甲苯分别加到装有冷凝管和磁力搅拌器的100 mL三口烧瓶中，在氮气保护下进行搅拌，逐步升温至100-110℃使其反应24 h。用适量四氢呋喃溶解产物得到聚合物溶液，用中性氧化铝柱除去催化剂，用无水甲醇沉淀产物。在真空干燥后得到白色固体大分子引发剂POSS-$(PMMA$-$Cl)_8$。

(2) 将适量POSS-$(PMMA$-$Cl)_8$、五甲基二乙烯基三胺、氯化亚铜、苯乙烯和甲苯在100-110℃下反应48 h。除去催化剂和无水甲醇沉淀，真空干燥后得到POSS-$(PMMA_m$-b-$PS_n)_8$嵌段共聚物。调整MMA与St投料比，以合成两种不同嵌段比例的共聚物POSS-$(PMMA_m$-b-$SPS_n)_8$，分别记作POSS-$(PMMA_m$-b-$SPS_n)_8^a$和POSS-$(PMMA_m$-b-$SPS_n)_8^b$。产率在34.2%-38.7%，嵌段共聚物未做纯化处理。将一定嵌段共聚物加入三口烧瓶中，以1, 2二氯乙烷(25 mL)为溶剂，以嵌段共聚物中的苯乙烯链段为基准，加入过量浓硫酸，在50℃条件下搅拌反应24 h，以保证两种嵌段共聚物中苯乙烯嵌段的磺化程度相近。将产物浓缩后加入大量去离子水令产物沉淀出来，洗涤至中性，干燥至恒重得到聚合物POSS-$(PMMA_m$-b-$SPS_n)_8$。

1.3 PEM的制备

将适量聚合物POSS-$(PMMA_m$-b-$SPS_n)_8$加入到



ChinaXiv合作期刊

chinaXiv:202303.00298v1

烧杯中, 以N, N-二甲基甲酰胺为溶剂, 加热超声波使其充分溶解, 然后浇注至培养皿中, 在真空烘箱中先在65℃烘干8 h, 再在80℃后处理2 h, 得到PEM。

1.4 聚合物结构的表征

用Bruker-AV400型核磁共振波谱仪, 以$CDCl_3$为溶剂, 以TMS(四甲基硅烷)为标准物质, 进行^{1}H NMR测试。GPC: WATERS 150C测定分子量和分子量分布, 色谱柱为Shodex OHpak SB-803 HQ (300×8 mm), THF为流动相。

1.5 PEM性能测试和微观形貌观察

用滴定法测定PEM的离子交换容量。取适量膜于80℃真空干燥24 h, 称其干膜质量m, 将干膜浸泡在体积为V_1的0.01 mol/L NaOH中12 h后, 再用0.005 mol/L的标准H_2SO_4溶液进行滴定, 酸消耗体积为V_2。PEM的离子交换容量为

$$\mathrm{IEC}=\frac{0.01(V_1-V_2)}{m}\ (\mathrm{meq\cdot g^{-1}}) \tag{1}$$

用热失重法(TGA)测定30℃时0%, 50%, 70%, 90%, 98%五个湿度点下PEM的水合数(λ), 所用仪器型号为美国TA公司Q5000SA。水合数为

$$\lambda=\left(\frac{m_{\mathrm{wet}}-m_{\mathrm{dry}}}{18.01}\right)\left(\frac{1000}{m_{\mathrm{dry}}\times \mathrm{IEC}}\right) \tag{2}$$

用Solartron 1260A型频率响应分析仪, 用交流阻抗法测定质子传导率(σ), 扫描频率从100 Hz–1 MHz。30℃不同湿度下质子传导率在Espec SH-241恒温湿度箱中完成。从30%RH上升至98%RH, 每个湿度点保持1 h的恒温恒湿后测定阻抗。PEM的质子传导率为

$$\sigma(\mathrm{Scm^{-1}})=\frac{L}{R\times W\times T} \tag{3}$$

其中L表示两铂电极之间的距离(0.776 cm), R表示膜的电阻, W和T分别表示膜的宽度和厚度, 单位为cm。

用美国TA公司Q500(TGA)分析质子交换膜的保水性与热稳定性。将PEM用去离子水室温浸泡24 h, 拭干表面水分, 称重取样。在氮气保护下, 将样品从室温加热到160℃, 升温速度为5℃/min, 再冷却到室温, 此为第一阶段; 结束第一阶段后, 将样品从室温加热到600℃, 升温速率10℃/min。

用型号为H-7650透射电镜(TEM)测试PEM微观形貌。 将PEM放入2%的醋酸铅$Pb(Ac)_2$浸泡一周, 使离子区域着色, 然后在环氧树脂包埋液中冷冻固化成型, 用切片机切成几十纳米厚的薄片, 加速电压为80 kV。

用型号为FP-3D-SA原子力显微镜(AFM)测试PEM的表面形貌。将POSS-$(PMMA_m$-b-$SPS_n)_8$嵌段共聚物溶解DMAC溶剂中, 浇注成膜, 然后将PEM在80℃处理2 h以上, 其控制器为ARC2TM扫描探针显微镜控制器, 测试时采用轻敲模式(Tapping-Mode)观察PEM的表面形貌。

用核磁共振分析仪测试室温下自旋-自旋弛豫时间T_2和质子自旋扩散系数, 仪器为VTMR20-010V-T。用CPMG法获得PEM干态下质子核磁共振自由衰减曲线(FID), 采用双指数模型进行线性最小二乘法回归分析[16], 使用Matlab软件拟合, 用PSO算法(粒子群算法)拟合得到自旋-自旋弛豫时间T_{2r}和T_{2f}。

$$y(t)=M_{0r}\exp\left(-\frac{t}{T_{2r}}\right)+M_{0r}\exp\left(-\frac{t}{T_{2r}}\right)+M_0 \tag{4}$$

式中M_{0r}组分一起始磁化强度, M_{0f}组分二起始磁化强度, T_{2r}和T_{2f}为弛豫时间。第一部分为刚性相, 第二部分为运动相(柔性相)。质子自旋扩散系数的计算方法参照[17], 通过计算获得两种PEM的刚性相对应的质子自旋扩散系数$D(T_{2f})$。

2 结果和讨论

2.1 POSS-$(PMMA_m$-b-$SPS_n)_8$嵌段共聚物的合成

星型杂化高分子POSS-$(PMMA_m$-b-$PS_n)_8$及磺化杂化高分子POSS-$(PMMA_m$-b-$SPS_n)_8$的合成路线, 如图1所示。对两种不同结构共聚物的臂结构进行了^{1}H NMR分析, 图2给出了POSS-$(PMMA_m$-b-$SPS_n)_8$嵌段共聚物的^{1}H NMR谱图。从图2可见, 在3.67 ppm处含有PMMA侧链上对应的甲氧基质子, 2.12–0.77 ppm处除了含有PMMA主链上的亚甲基质子外, 还对应PS主链上的亚甲基质子。同时, 在高化学位移6.44–7.25 ppm处对应苯环的5个质子。由此证明, POSS大分子引发剂成功引发甲基丙烯酸甲酯和苯乙烯聚合得到嵌段共聚物。根据对应质子峰面积比值, 可得出两种产物中两种嵌段单元的组成比$m:n$分别为26∶156和16∶200(见表1)。图3给出了GPC结果。可以看出, 两种共聚物均出现单分布的特点, 说明这类聚合过程中不存在均聚物或未接枝的位点聚合物。如果存在, 就应该在GPC上出现两个或三个峰, 或者得到聚合物的分子量分布很宽。从表1可见, 两个聚合物的分子量分布分别是2.44与1.90, 这个分布比一般的自由基聚合窄, 但是比一般线性嵌段共聚物的活性聚合的宽。其原因是, 具有一般拓扑结构的共聚物聚合时空间位阻、引发剂的引发效率以及在GPC测试中星型拓扑结构共聚物的自由体积不同于线性嵌段共聚物等问题使其具有比线性聚合物宽的分子量分布。这样的结果, 与Wang等[18]研究的POSS-(PCL-b-$PTFEA)_8$拓扑结构共聚物活性聚合的结构相一致。Pang等[19]的研究也有相似的结果。

ChinaXiv合作期刊

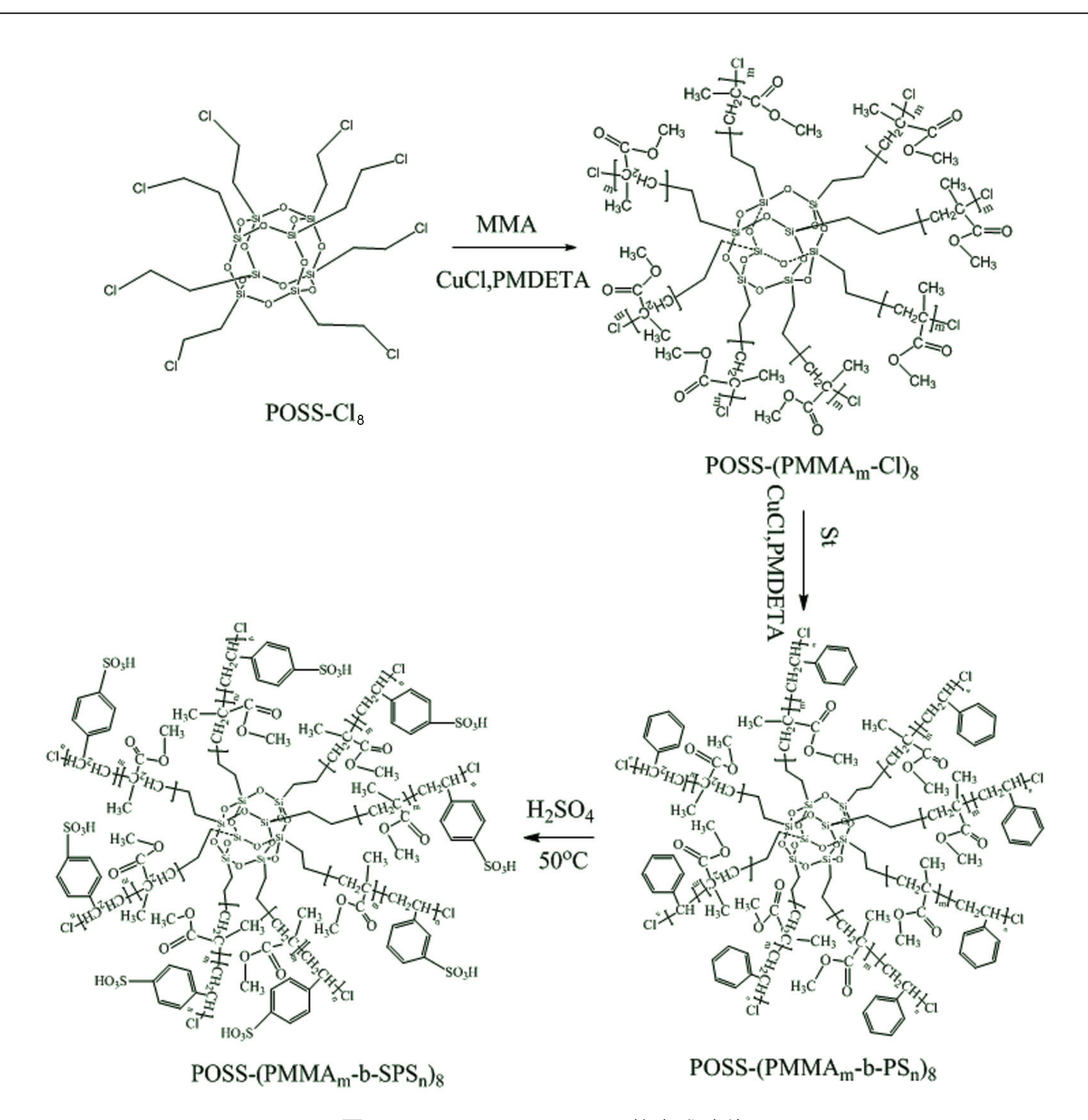


图 1 POSS-(PMMA$_m$-b-SPS$_n$)$_8$的合成路线

Fig.1 Synthesis scheme of POSS-(PMMA$_m$-b-SPS$_n$)$_8$

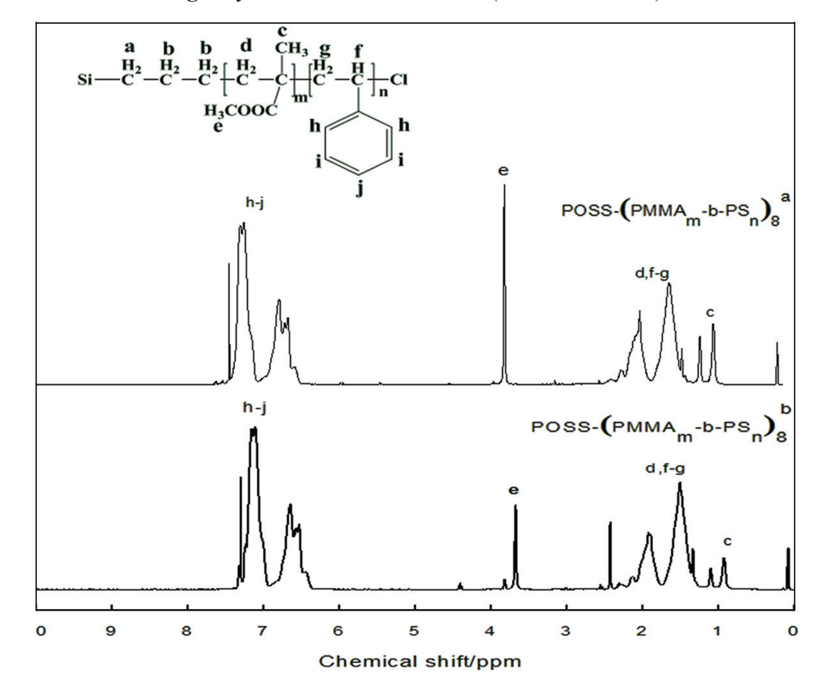


图 2 POSS-(PMMA$_m$-b-PS$_n$)$_8$[a] 和 POSS-(PMMA$_m$-b-PS$_n$)$_8$[b]的 ^{1}H NMR

Fig.2 ^{1}H NMR spectra of POSS-(PMMA$_m$-b-PS$_n$)$_8$[a] and POSS-(PMMA$_m$-b-PS$_n$)$_8$[b]

chinaXiv:202303.00298v1

ChinaXiv合作期刊



表1 PEM的分子量、分子量分布和IEC

Table 1 Molecular weight, distribution of molecular weight and ion exchange capacity for PEMs

Block copolymer	M_n	M_w	M_w/M_n	m	n	PMMA(M_w)	PS(M_w)	IEC
POSS-(PMMA$_m$-b-SPS$_n$)$_8$^{a}	62000	151500	2.44	26	156	2730	16400	2.77
POSS-(PMMA$_m$-b-SPS$_n$)$_8$^{b}	98900	187900	1.90	16	200	1660	21000	3.85

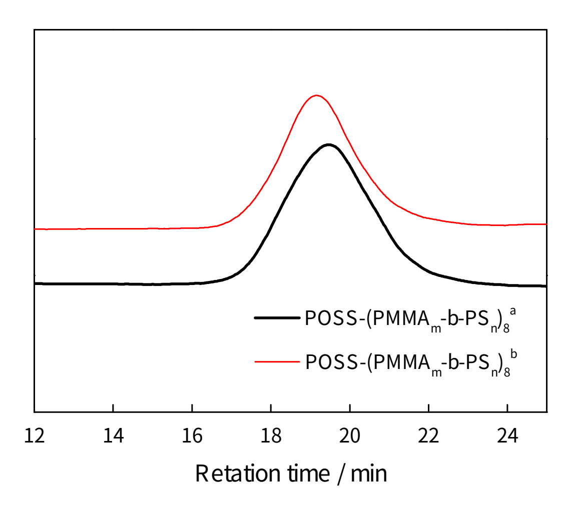


图3 POSS-(PMMA$_m$-b-PS$_n$)$_8$的GPC

Fig.3 GPC of POSS-(PMMA$_m$-b-PS$_n$)$_8$

结合核磁共振光谱与凝胶渗透色谱的数据分析可知，两种聚合物分别为POSS-(PMMA$_{26}$-b-PS$_{156}$)$_8$和POSS-(PMMA$_{16}$-b-PS$_{200}$)$_8$。以磺化后得到的磺化共聚物(POSS-(PMMA$_{26}$-b-SPS$_{156}$)$_8$和POSS-(PMMA$_{16}$-b-SPS$_{200}$)$_8$)为基体制备PEM。分别采用滴定法测定离子交换容量，发现具有相同磺化度的共聚物分子的POSS-(PMMA$_{26}$-b-SPS$_{156}$)$_8$和POSS-(PMMA$_{16}$-b-SPS$_{200}$)$_8$对应的IEC分别为2.77和3.85 meq·g^{-1}，IEC差异主要归因于PS链段相对长度。

2.2 PEM的水合数和质子传导率随湿度的变化

图4给出了POSS-(PMMA-b-SPS)$_8$的λ(磺酸基团对应的水分子结合数)在30℃随着相对湿度的变化规律。可以看出，两种PEM的λ均随着湿度的升高逐渐增大。在整个湿度范围内POSS-(PMMA$_{26}$-b-SPS$_{156}$)$_8$的λ较高，其中POSS-(PMMA$_{26}$-b-SPS$_{156}$)$_8$在湿度为98%时λ对应最大的值为6。这表明，两种PEM在该温度下即使在高湿度时(98%)每个磺酸基团对应的水分子结合数都很低。研究该温度下两种PEM质子传导率随湿度的变化规律，结果如图5所示。可以看出，在整个湿度范围内POSS-(PMMA$_{16}$-b-SPS$_{200}$)$_8$的质子传导率均高于POSS-(PMMA$_{26}$-b-SPS$_{156}$)$_8$。特别是当低湿度时(30%)时，POSS-(PMMA$_{26}$-b-SPS$_{156}$)$_8$和POSS-(PMMA$_{16}$-b-SPS$_{200}$)$_8$两种嵌段聚合物薄膜的传导率分别为1.33×10^{-4} Scm^{-1}和2.07×10^{-3} Scm^{-1}，相差约5倍。这表明，相对较长SPS

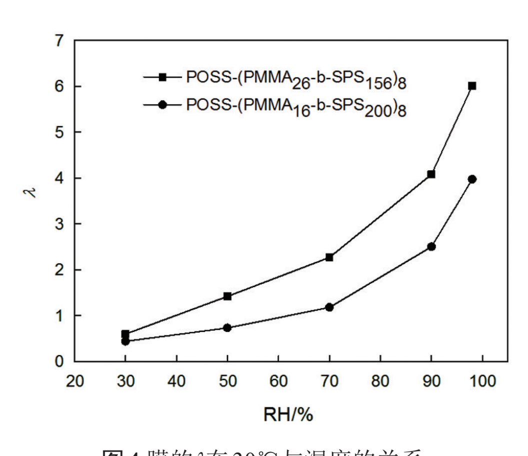


图4 膜的λ在30℃与湿度的关系

Fig.4 Relationship between λ of membrane and humidity at 30℃

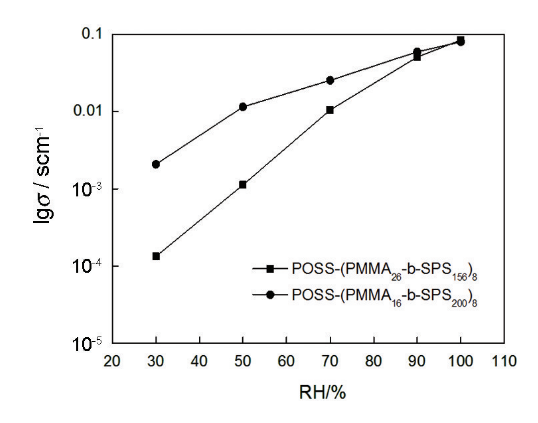


图5 膜在30℃的质子传导率与湿度的关系

Fig.5 Relationship between proton conductivity(σ) of membrane and humidity in 30℃

链段对低湿度下质子传导率的贡献更为明显，相比Nafion117[20]在34%RH下传导率为1.4×10^{-4} Scm^{-1}高出一个数量级。

为了更清楚的考察λ与质子传导率关系，研究了水合数对质子传导率的影响。质子传导率随着水合数的变化规律，如图6所示。从图6可见，两种PEM对应同样的λ值时SPS相对较长的POSS-(PMMA$_{16}$-b-SPS$_{200}$)$_8$对应的质子传导率较高。其原因是，在低水合状态下相对较长SPS链段共聚物由于其较高的磺酸基团分布密度使得质子在磺酸基团间传导的阻力较小，从而促进质子迁移；此外，相对较长的SPS链段会形成有利于质子传导连通通道。

2.3 PEM的保水性与热稳定性

PEM的保水性与热稳定性，用在两种不同条件

chinaXiv:202303.00298v1

ChinaXiv合作期刊

下热失重测试结果表征。第一种, 测试在完全水合状态下PEM从室温到160℃温度范围的热稳定性, 分析膜的保水性; 第二种, 测试经过第一次测试后的膜冷却到室温后再从室温升到600℃时的热稳定性。表征质子交换膜所用聚合物的热分解性, 结果如图7中所示。从图7a中可以看出, POSS-(PMMA$_{26}$-b-SPS$_{156}$)$_8$和POSS-(PMMA$_{16}$-b-SPS$_{200}$)$_8$湿膜100℃下自由水保持率分别为45%和50%, 其中具有相对较长SPS链段的PEM由于磺酸基团密度较高表现出更高的保水性能。说明在高水合状态下, 相对较长的SPS链段有利于PEM中自由水的保持。图7b所示为经第一阶段热分析后的PEM冷却到室温再继续升温到600℃的TGA曲线, 其初始分解温度代表POSS-(PMMA$_{26}$-b-SPS$_{156}$)$_8$和POSS-(PMMA$_{16}$-b-SPS$_{200}$)$_8$两个聚合物的初始热分解温度(重量损失5%), 分别为262℃和318℃, 表明两种PEM具有高的初始热分解温度。高温保水性能和高的初始热分解温度, 使此类PEM有望用于高温质子交换膜燃料电池中。

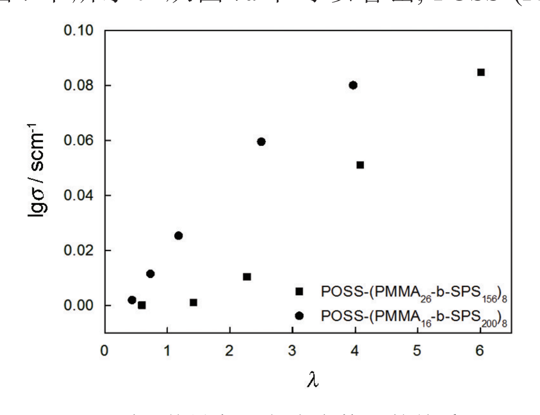
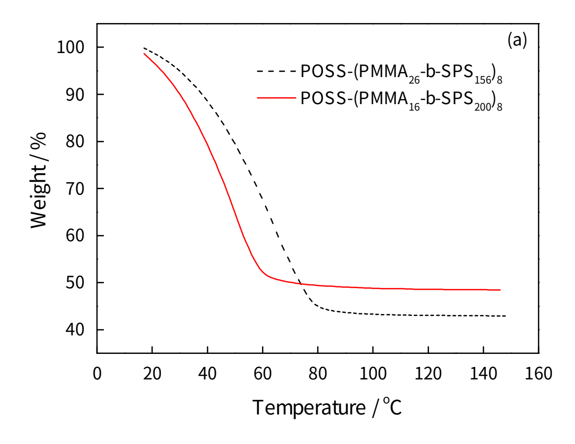


图6 质子传导率(σ)与水合数(λ)的关系

Fig.6 Relationship between proton conductivity (σ) of POSS-(PMMA$_m$-b-SPS$_n$)$_8$ and hydrated number (λ)



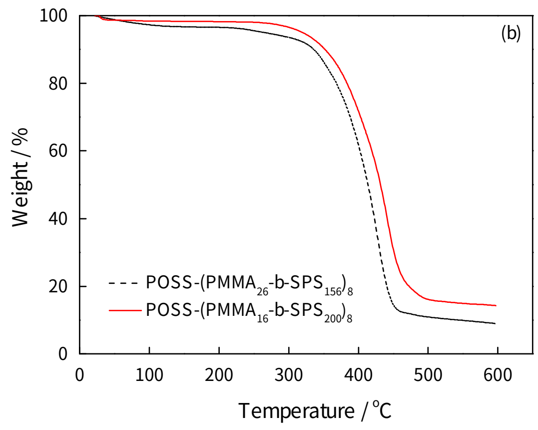


图7 PEMs室温到160℃全水合状态下PEM的TGA曲线和全水合膜升温后冷却到室温的热分解性

Fig.7 TGA curves of water retention and thermal stability of PEMs (a) TGA curves of hydrated state PEM from room temperature to 160℃; (b) thermal decomposition of performance of hydration PEMs after all as shown in Fig.7 (a) heated and colded to room temperature

2.4 星型嵌段共聚物的微相分离形貌

为了探索微观形貌对质子传导率的影响, 用TEM测定共聚物PEM微相分离形貌, 如图8所示。图8中暗色的部分为离子嵌段SPS的聚集相筹, 而亮色部分为非离子嵌段PMMA的相筹[21, 22]。分析TEM照片可见, 星型嵌段共聚物的嵌段长度对其微相分离形貌有重要的影响, 其中POSS-(PMMA$_{26}$-b-SPS$_{156}$)$_8$对应的SPS嵌段相态呈100 nm左右的柱状

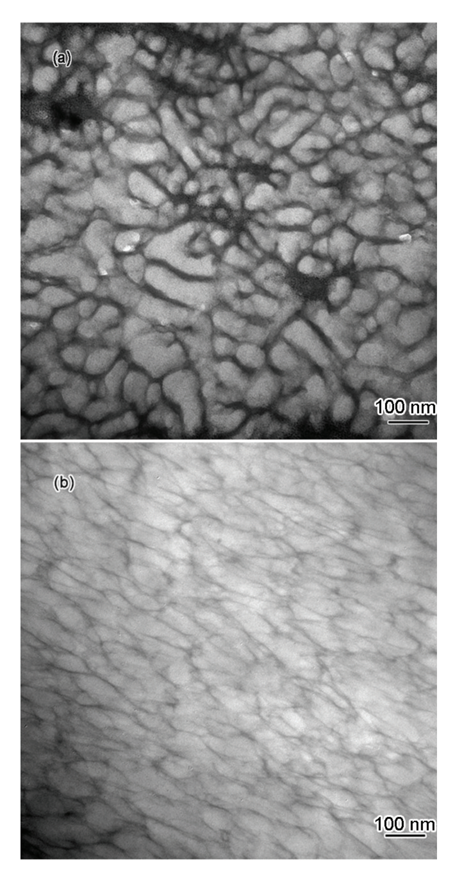


图8 POSS-(PMMA$_{26}$-b-SPS$_{156}$)$_8$和POSS-(PMMA$_{16}$-b-SPS$_{200}$)$_8$的TEM照片

Fig.8 TEM ofPOSS-(PMMA$_{26}$-b-SPS$_{156}$)$_8$ (a) and POSS-(PMMA$_{16}$-b-SPS$_{200}$)$_8$ (b)

chinaXiv:202303.00298v1

ChinaXiv合作期刊

相分离结构, 而SPS相对较长的POSS-($PMMA_{16}$-b-SPS_{200})$_8$则趋于形成较狭长SPS离子域连通的相分离结构(相域尺寸在30-40 nm间)。两种不同嵌段长度比例的共聚物在溶剂挥发过程中, POSS核对于相对较短的SPS嵌段的限制程度较大, 趋向于形成较大尺寸的相等结构; 而对于相对较长的SPS链段, POSS核对其的限制程度较弱, 相对较长SPS嵌段具有更高自由度, 从而趋于形成更狭长, 界面模糊且相互连通的相分离结构。

为了更好地了解质子交换膜的微相结构, 用原子力显微镜对PEM的表面形貌及相态结构进行表征, 结果如图9所示, 其中暗色区域为SPS相, 亮色区域为PMMA相。对比POSS-($PMMA_{16}$-b-SPS_{200})$_8$与POSS-($PMMA_{26}$-b-SPS_{156})$_8$共聚物的表面形貌(右图)与左侧的相位图, 可见相对较长SPS嵌段的PEM显示出更为狭长且连通性更好的亲水通道。这与TEM分析的结果一致。

2.5 嵌段共聚物的链段分子运动性及质子自旋扩散

用低场核磁共振分析方法可测定嵌段共聚物的自旋-自旋弛豫时间T_2, 即通过研究嵌段共聚物不同相态对质子的弛豫(链段动力学)差异以及弛豫时间T_2计算不同相态相对应的自旋扩散系数即低水合状态下链段分子运动特性参数。在该体系中, SPS相对应的自旋扩散系数能表明PEM质子自旋扩散过程快慢。图10给出了两种嵌段共聚物的核磁共振自由衰减曲线(FID)及采用双指数衰减模型的拟合曲线, 可见拟合度很好。

表2列出双指数方程拟合各参数值, 其中T_{2r}, T_{2f}表征两相的分子活动性参数-自旋-自旋弛豫时间, M_{0r}, M_{0f}为两相起始磁化强度。磁化强度相对较大的, 对应的弛豫占主导地位。比较M_{0r}及M_{0f}的相对值大小, 可见该共聚物体系中刚性相的SPS的快弛豫相起主导作用。T_{2r}与T_{2f}绝对值的不同, 说明不同嵌段结构对质子的弛豫贡献不同。具有长FID信号的慢指数弛豫相(T_{2f})对应为共聚物中柔性PMMA相, 而短FID信号的快指数弛豫(T_{2r})则对应SPS刚性相。D(T_{2r})为刚性相对应计算得到质子自旋扩散系数。

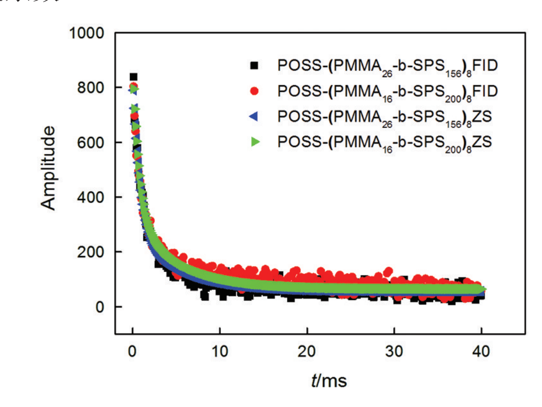


图10 PEM的FID曲线和双指数拟合曲线

Fig.10 Dotted line represents FIDs of two PEMs and solid line represent two-exponentially decaying fitting

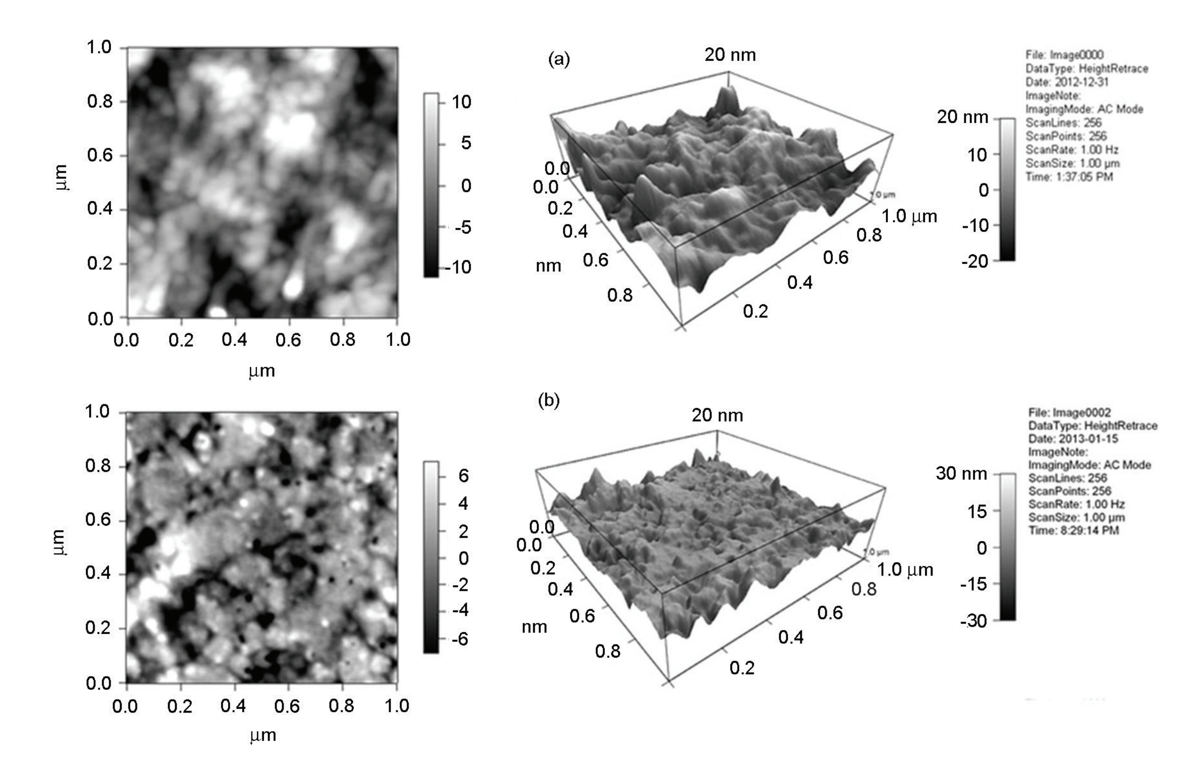


图9 POSS-($PMMA_{26}$-b-SPS_{156})$_8$和POSS-($PMMA_{16}$-b-SPS_{200})$_8$的AFM形貌

Fig.9 AFM of POSS-($PMMA_{26}$-b-SPS_{156})$_8$ (a) and POSS-($PMMA_{16}$-b-SPS_{200})$_8$ (b)

chinaXiv:202303.00298v1

ChinaXiv合作期刊

表2 PEM的弛豫时间(T_2)及刚性相(SPS)的质子自旋扩散系数

Table 2 Relaxation time (T_2) of different phases of PEM and spin-diffusion coefficients ($D(T_{2r})$) for rigid phase (SPS)

Sample	Rigid phase (SPS)			Flexible phase(PMMA)		
	T_{2r}/ms	$D(T_{2r})$/nm^2•ms^{-1}	M_{0r}	T_{2f}/ms	M_{0f}	M_0
POSS-(PMMA$_{26}$-b-SPS$_{156}$)$_8$	0.9	0.29	612.8	5.2	194.4	56.1
POSS-(PMMA$_{16}$-b-SPS$_{200}$)$_8$	0.7	0.33	553.4	3.7	261.5	64.4

对比两共聚物的弛豫时间, 发现具有相对较长SPS链段的POSS-(PMMA$_{16}$-b-SPS$_{200}$)$_8$共聚物刚性相T_{2r}比短SPS链段共聚物刚性相的T_{2r}小, 说明POSS-(PMMA$_{16}$-b-SPS$_{200}$)$_8$刚性相对质子的束缚力更强且链段运动更缓慢。这个结果, 与该PEM具有较高质子传导率相矛盾。但是, 对比自旋扩散系数D的大小, 发现相对较长SPS嵌段的共聚物具有较大的质子自旋扩散系数, 应该具有较大的质子传导率, 这与实验测得的结果一致。在SPS相对较长的体系中, 虽然刚性链段对质子的束缚较大, 但是根据上述对质子交换膜的微相结构分析, 长SPS共聚物体系能形成具有连通状、界面模糊的微相分离结构。这种微相结构为质子的传导提供了很好的通道, 有利于质子的扩散。据此可以推测, 在本文研究的体系中, 连通状的微相分离结构对质子的传导起决定的作用。

3 结　论

以八官能度的POSS为引发剂, 用ATRP方法可合成具有两种不同嵌段比例的星型嵌段共聚物POSS-(PMMA$_{26}$-b-PS$_{156}$)$_8$和POSS-(PMMA$_{16}$-b-PS$_{200}$)$_8$, 充分磺化后将溶液浇注制备出PEM。在湿度相同的条件下, 有较长SPS嵌段的PEM具有更高的质子传导率。两种PEM都有高温保水性能和较高的初始热分解温度。虽然较长的SPS链段的运动较缓慢, 但是长SPS共聚物体系能形成具有连通状、界面模糊的微相分离结构, 这种微相结构为传导质子提供了很好的通道, 有利于质子的扩散, 保证了其在低湿度较高的质子传导率。

致谢: 感谢美国宾州州立大学Mike Hickner教授课题组对本文的质子传导率、不同湿度下吸水率(TGA法)等数据的测试。

参 考 文 献

1 H. Zhang, P. K. Shen, Recent development of polymer electrolyte membranes for fuel cells, Chemical Reviews, **112**(5), 2780(2012)

2 C. H. Park, C. H. Lee, M. D. Guiver, Y. M. Lee, Sulfonated hydrocarbon membranes for medium-temperature and low-humidity proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs), Progress in Polymer Science, **36**(11), 1443(2011)

3 Y. A. Elabd, M. A. Hickner, Block copolymers for fuel cells, Macromolecules, **44**(1), 1(2011)

4 F. Zhang, N. Li, S. Zhang, Preparation and characterization of sulfonated poly(arylene-co-naphthalimide)s for use as proton exchange membranes, Journal of Applied Polymer Science, **118**(6), 3187 (2010)

5 T. Gan, Q. Z. Jiang, H. J. Zhang, W. L. Wang, X. Z. Liao, Z. F. Ma, Study on the membrane electrode assembly fabrication with carbon supported cobalt triethylenetetramine as cathode catalyst for proton exchange membrane fuel cell, Journal of Power Sources, **196**(4), 1899(2011)

6 T. Ous, C. Arcoumanis, Degradation aspects of water formation and transport in proton exchange membrane fuel cell: A review, Journal of Power Sources, **240**, 558(2013)

7 S. Subianto, M. Pica, M. Casciola, P. Cojocaru, L. Merlo, G. Hards, D. J. Jones, Physical and chemical modification routes leading to improved mechanical properties of perfluorosulfonic acid membranes for PEM fuel cells, Journal of Power Sources, **233**, 216 (2013)

8 N. Takimoto, L. Wu, A. Ohira, Y. Takeoka, M. Rikukawa, Hydration behavior of perfluorinated and hydrocarbon-type proton exchange membranes: Relationship between morphology and proton conduction, Polymer, **50**(2), 534(2009)

9 M. L. Einsla, Y. S. Kim, M. Hawley, H. S. Lee, J. E. McGrath, B. Liu, M. D. Guiver, B. S. Pivovar, Toward improved conductivity of sulfonated aromatic proton exchange membranes at low relative humidity, Chemistry of Materials, **20**(17), 5636(2008)

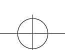
10 T. B. Norsten, M. D. Guiver, J. Murphy, T. Astill, T. Navessin, S. Holdcroft, B. L. Frankamp, V. M. Rotello, J. Ding, Highly fluorinated comb-shaped copolymers as proton exchange membranes (PEMs): improving PEM properties through rational design, Advanced Functional Materials, **16**(14), 1814(2006)

11 M. A. Kakimoto, S. J. Grunzinger, T. Hayakawa, Hyperbranched poly(ether sulfone)s: preparation and application to ion-exchange membranes, Polymer Journal, **42**(9), 697(2010)

12 N. Li, C. Wang, S. Y. Lee, C. H. Park, Y. M. Lee, M. D. Guiver, Enhancement of proton transport by nanochannels in comb-shaped copoly(arylene ether sulfone)s, Angewandte Chemie International Edition, **50**(39), 9158(2011)

13 K. S. Lee, M. H. Jeong, J. P. Lee, Y. J. Kim, J. S. Lee, Synthesis and characterization of highly fluorinated cross-linked aromatic polyethers for polymer electrolytes, Chemistry of Materials, **22** (19), 5500(2010)

chinaXiv:202303.00298v1



ChinaXiv合作期刊

14 B. Decker, C. Hartmann-Thompson, P. I. Carver, S. E. Keinath, P. R. Santurri, Multilayer sulfonated polyhedral oligosilsesquioxane (S-POSS)-sulfonated polyphenylsulfone (S-PPSU) composite proton exchange membranes, Chemistry of Materials, **22**(3), 942(2009)

15 X. Qiang, F. Chen, X. Y. Ma, X. B. Hou, Star shaped POSS-methacrylate copolymers with phenyl - triazole as terminal groups, Synthesis, and the pyrolysis analysis, Journal of Applied Polymer Science, **131**, 40652(2014)

16 H. Tanaka, T. Nishi, Spin diffusion in block copolymers as studied by pulsed NMR, Physical Review B, **33**(1), 32(1986)

17 H. W. Meyer, H. Schneider, K. Saalwachter, Proton NMR spin-diffusion studies of PS-PB block copolymers at low field: two- vs three-phase model and recalibration of spin-diffusion coefficients, Polymer Journal, **44**(8), 748(2012)

18 L. Wang, C. Zhang, H. Cong, L. Li, S. Zheng, X. Li, J. Wang, Formation of nanophases in epoxy thermosets containing amphiphilic block copolymers with linear and star-like topologies, Journal of Physical Chemistry B, **117**(27), 8256(2013)

19 X. C. Pang, L. Zhao, M. T. Akinc, J. K. Kim, Z. Q. Lin, Novel amphiphilic multi-arm, star-like block copolymers as unimolecular micelles, Macromolecules, **44**, 3746(2011)

20 A. V. Anantaraman, C. L. Gardner, Studies on ion-exchange membranes, Part 1, Effect of humidity on the conductivity of Nafion®, Journal of Electroanalytical Chemistry, **414**(2), 115(1996)

21 C. F. Lee, The properties of core - shell composite polymer latex, Effect of heating on the morphology and physical properties of PMMA/PS core - shell composite latex and the polymer blends, Polymer, **41**, 1337(2000)

22 M. Okubo, N. Saito, R. Takekoh, H. Kobayashi, Morphology of polystyrene/polystyrene- block- poly(methyl methacrylate)/poly (methyl methacrylate) composite particles, Polymer, **46**(4), 1151 (2005)

chinaXiv:202303.00298v1

